



[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 特 許 公 報 (B 2)

平3-36861

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup>

C 08 L 79/08  
C 08 G 73/10  
C 08 K 5/17  
5/28  
G 03 F 7/038

識別記号

L R B  
N T E

庁内整理番号

8830-4 J  
8830-4 J

⑬公告 平成3年(1991)6月3日

5 0 4

7124-2H

発明の数 1 (全11頁)

⑭発明の名称 感光性重合体組成物

⑮特 願 昭57-42779

⑯公 開 昭57-170929

⑰出 願 昭56(1981)4月13日

⑱昭57(1982)10月21日

⑲特 願 昭56-54408の分割

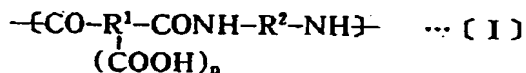
⑳発 明 者 片 岡 文 雄 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
㉑発 明 者 庄 子 房 次 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
㉒発 明 者 小 原 功 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
㉓発 明 者 竹 元 一 成 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
㉔発 明 者 横 野 中 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
㉕発 明 者 磯 貝 時 男 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内  
㉖発 明 者 児 嶋 充 雅 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内  
㉗出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
㉘出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
㉙代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名  
審 査 官 池 田 正 人

1

2

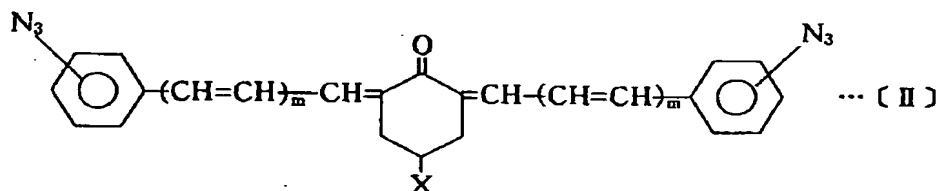
㉚特許請求の範囲

1 一般式



\* (但し、〔I〕式中R<sup>1</sup>は3価または4価の有機基、R<sup>2</sup>は2価の有機基を表わし、nは1又は2である。)で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマ100重量部と、

\* 5 一般式



(但し、〔II〕式中Xは-OH、-OR<sup>3</sup>、-R<sup>4</sup>、-OH、-SiR<sup>3</sup><sub>3</sub>、-COOH、-COOR<sup>3</sup>、-NR<sup>2</sup><sub>2</sub>、-

NH<sub>2</sub>(R<sup>3</sup>は低級アルキル基、R<sup>4</sup>はアルキレンを表わす)から選択された基を表わし、mは0または1である。)で表わされる芳香族ビスアジド化合物\*



(但し、〔III〕式中R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は水素、低級アルキル基、フェニル基、ビニル基の中から選択された基、R<sup>9</sup>はアルキレンを表わす。)で表わされるアミン化合物1~400重量部とから成る感光性重合体組成物。

2 特許請求の範囲第1項記載の感光性重合体組成物に増感剤を加えたことを特徴とする感光性重合体組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性高分子となる新規な感光性重合体組成物に関するものである。

従来、耐熱性高分子となる感光性重合体組成物として(a)ポリイミドの前駆体たるポリアミド酸を主成分とするポリマーと、化学線により二量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合およびアミノ基又はその四級化塩を含む化合物とを混合したもの、(b)ポリアミド酸のカルボキシル基にアミド結合で不飽和結合を有する基(ビニル基)を導入し、さらにビスアジド化合物を加えた系からなる感光性耐熱重合体組成物が知られている。

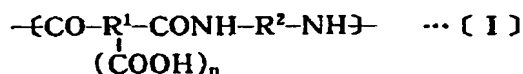
\*物0.1~100重量部と、  
一般式

しかし、上記(a)の組成物は、感度が数百~数千 mJ/cm<sup>2</sup>程度であり、実用に供するには不十分であり、上記(b)の組成物は、現像時に露光部のパターンが溶出され易いため細かなパターンが形成されないのみならず、パターンの端面が鮮明でない欠点があった。

本発明の目的は前記した従来技術の欠点をなくし、高感度で解像度の良好な感光性重合体組成物を提供するにある。

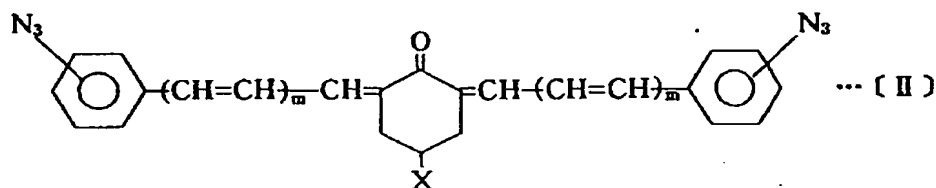
上記目的を達成するために鋭意検討した結果、

(i) 一般式



(但し、〔I〕式中R<sup>1</sup>は3価または4価の有機基、R<sup>2</sup>は2価の有機基を表わし、nは1又は2である。)で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマ100重量部と、

(ii) 一般式



(但し、〔II〕式中Xは-OH、-OR<sup>3</sup>、-R<sup>4</sup>-OH、-SiR<sup>3</sup><sub>3</sub>、-COOH、-COOR<sup>3</sup>、-NR<sup>3</sup><sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>(R<sup>3</sup>は低級アルキル基、R<sup>4</sup>はアルキレンを表わす)から選択された基を表わし、mは0または1である。)\*

\* 芳香族ビスアジド化合物0.1~100重量部と、

一般式



(但し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は水素、低級アルキル基、フェニル基、ビニル基の中から選択された基、R<sup>9</sup>はアルキレンを表わす。)で表わされるアミン化合物1~400重量部と、

(iv) 必要に応じて加える増感剤とから成る感光性

重合体組成物が前記した従来法に比べて高感度でかつ解像度が良好であることを見出した。

本発明の感光性重合体組成物は、通常、対象とする基板上に塗膜として形成された後、所望の箇所に紫外線等の化学線を照射して未照射部と照射

部の溶剤に対する溶解性の差を生じさせ、現像液(溶剤)で処理することによって本重合体組成物で成る所望のネガ型パターンと成る。

上記のパターン形成能は化学線が照射されると、受光部分では光架橋反応が起つてポリマ間に架橋が形成され、このために溶剤に対する不溶性が増大することに依ると考えられる。本感光性重合体組成物は、この光架橋反応を生じせしめるために光架橋剤として光感応性の高いことで知られているビスアジド化合物を用いている。このビスアジド化合物の持つアジド基( $-N_2$ )は、光を吸収すると活性種ナイトレン( $-N:$ )を形成し、二重結合への付加、C-H結合への挿入、水素引き抜き反応等を起して結合を形成する。ビスアジド化合物は、このアジド基を分子の両端に持つことによって分子両端で化学結合を形成することができ、従つてポリマの架橋にあずかることができるが、式〔I〕で示されるポリアミド酸は活性種ナイトレンとの反応基を持っていない。そこで、本感光性重合体組成物では、第3の成分としてポリアミド酸と結合する基(アミノ基)を持ちかつ活性種ナイトレンと効率良く反応する基(炭素-炭素二重結合、アリル位のC-H基等)を持つ化合物を用い、ポリアミド酸との架橋を可能ならしめている。この時、上記の第3成分として用いる化合物はそのアミノ基がポリアミド酸のカルボキシル基とイオン結合することによってポリアミド酸に組み込まれると考えられる。

ポリアミド酸以外に用いるビスアジド化合物とナイトレンとの反応基を持つアミン化合物が必須成分であり、従つて上記反応が架橋の主反応であると考えられるのは以下の実験例に基づく。ポリアミド酸にそのカルボキシル基のモル数に対して等モル量の3'-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル-3-ブテンカルボキシレートと、0.2倍モル量の2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノンを加えた感光性重合体組成物は、塗膜厚 $4\mu m$ 、照射光源350W高圧水銀灯を用い、フォトマスクを介して光源から30cmの距離で光照射し、N-メチル-2-ピロリドン4容、エタノール1容から成る現像液で現像した場合、20秒の照射によってパターンが形成されるのに対し、上記組成のうちポリアミド酸のみの場合、ポリアミド酸とビスアジドまたはポリアミド

酸とアミン化合物の2成分を用いた組成の場合、上記と全く同一の実験条件で15分光照射してもパターンは形成されず塗布膜は全て現像液に溶解した。

ポリアミド酸とアミン化合物から成る系のうち、アミン化合物が光反応(二量化、重合等)する二重結合を持つ場合においても、ビスアジド化合物が共存する場合には圧倒的にビスアジドから生成する活性種ナイトレンの付加による架橋反応が主成分となる。例えばポリアミド酸と2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレートから成る組成物は、上記の照射条件で感度(塗布厚に対して現像後厚が1/2となる照射量)  $3200 mJ/cm^2$ であるが、これにアミン成分のモル数に対して0.1倍モルの2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノンを加えた感光性重合体組成物は感度  $40 mJ/cm^2$ であり、前者の1.3照射量でパターン形成が可能となつた。即ち、ビスアジド化合物のナイトレンへの光分子解とそれに続く二重結合への付加が極めて短時間でかつ好率良く起きていることを意味している。

本発明の感光性重合体組成物は、実用的でかつ高感度なものとするために前記した感光性付与成分自身にも工夫が加えた。従来、フォトレジスト材料の感光剤成分としてゴム系ポリマ等の極性の低いポリマをベースとして用いる材料については、ビスアジド化合物(例えば2,6-ビス(パラアジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン)を用いる方法は知られているが、極性の高いポリアミド酸にビスアジド化合物を用いて製品化した例は知られていない。これは、ビスアジド化合物がポリアミド酸との相溶性が低いため塗膜を形成する際に上記ビスアジド化合物が析出したり、又ポリアミド酸の溶剤(極性溶剤)に対する溶解性が低く添加量に限界があるため高感度のもので得ることができないためである。本発明においては、上記相溶性、溶解性を解決するためにはビスアジド化合物として極性な置換基を持つものを用いて、ポリアミド酸および極性溶剤に対する相互作用を高めれば良いと考えた。又フィルム中での反応の場合は反応種同士の相互の位置が近接していたり、また易動度の高い事が反応効率を高める因子であると考え、この観点からもポリアミド酸との相溶性の良い極性な感光性付与成分を用

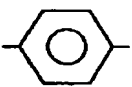
7

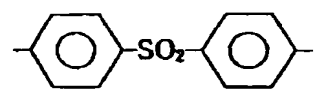
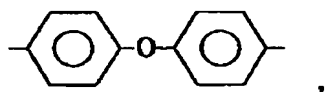
いれば良いと考えた。本発明の感光性重合体組成物は、上記の考えに従い、ビスアジド化合物としてはシクロヘキサノン環の4位に極性基を持った一般式〔Ⅱ〕で表わされる化合物を用い、アミン成分としては極性なエステル基を持った一般式〔Ⅲ〕で表わされる化合物を用いることによつて塗膜形成能に優れ、かつ数〜数+ $m$  J/cm<sup>2</sup>の高感度な材料とすることができた。

以下、本発明で使用する材料について説明する。

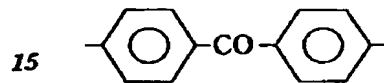
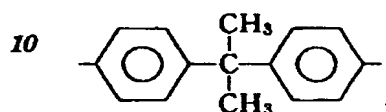
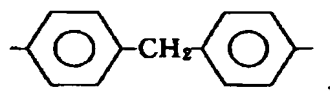
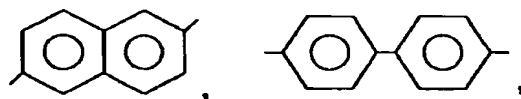
一般式〔Ⅰ〕で示されるポリアミド酸は、加熱処理によつてポリイミドと成り得るものであり、これらポリイミドは耐熱性を有する。一般式〔Ⅰ〕で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマは、一般式〔Ⅰ〕で示されるポリアミド酸のみからなるものでも、これと他の繰り返し単位との共重合体であつても良い。これらの例としてはポリエステルアミド酸、ポリヒドラジドアミド残などが挙げられる。共重合に用いられる繰り返し単位の種類、量は最終加熱処理によつて得られるポリイミドの耐熱性を著しく損なわない範囲で選択するのが望ましい。ポリイミドの耐熱性としては窒素雰囲気中300〜400℃に1時間加熱しても形成したレリーフパターンが保持されるものが望ましい。

一般式〔Ⅰ〕中の $R^1$ 、 $R^2$ は、ポリイミドとした時の耐熱性の面から含芳香族環有機基、含複素環有機基が望ましい。これらの例はU.S.P.3, 179, 614, U.S.P.3, 740, 305、特公昭48-2956号に示されている。ただし、ポリイミドに耐熱性を与えるものであればこれらに限定されない。

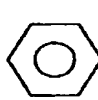
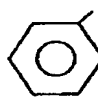
$R^1$ は具体的には、,

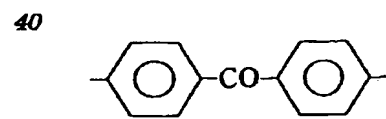
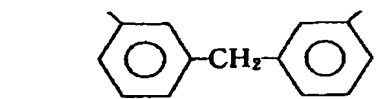
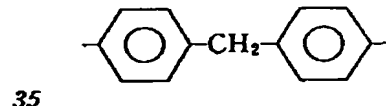
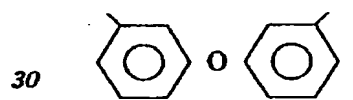
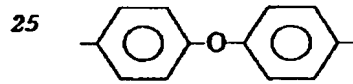


8

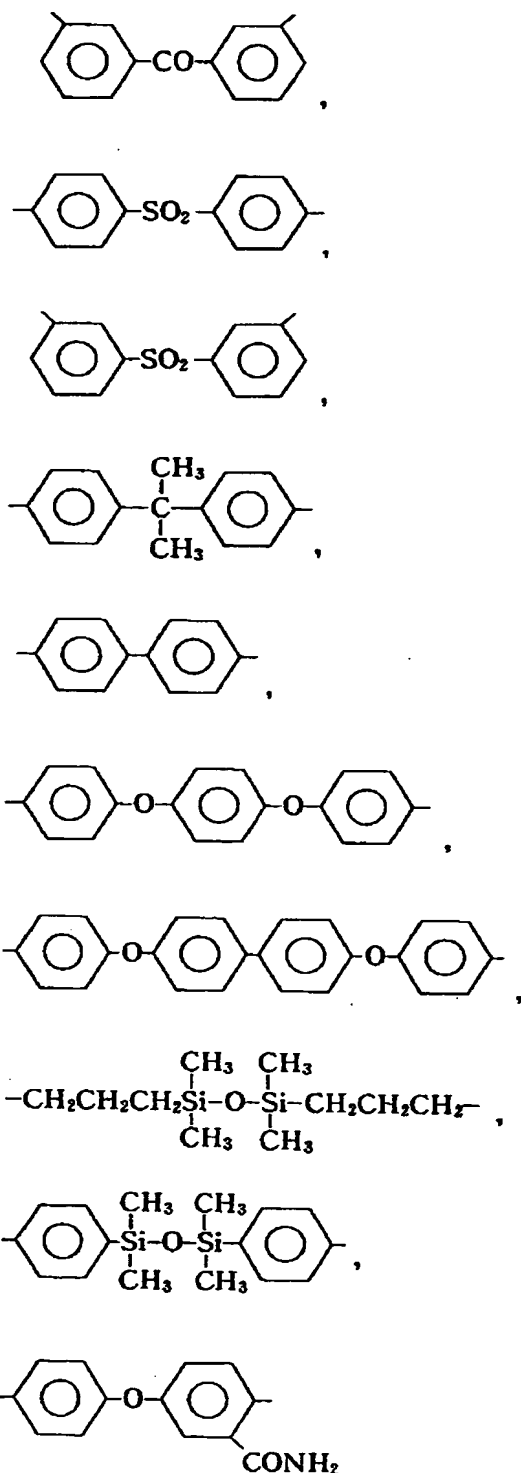


(式中、結合手はポリマ主鎖のカルボニル基との結合を表わし、カルボキシル基は結合手に対してオルト位に位置する。)などが挙げられる。

$R^2$ は具体的には、, ,



9



などが挙げられる。

また、これらがポリイミドの耐熱性に悪影響を与えない範囲でアミノ基、アミド基、カルボキシ

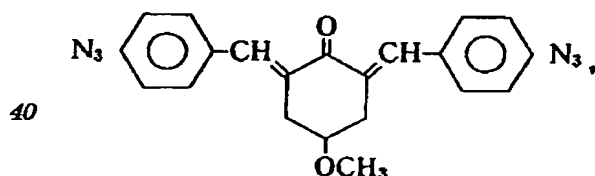
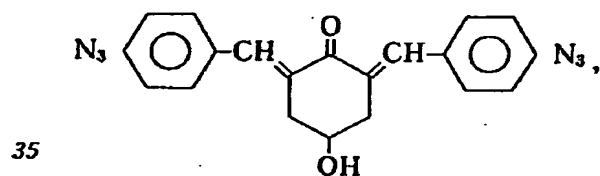
10

ル基、スルホン酸基などの置換基を有していてもさしつかえない。

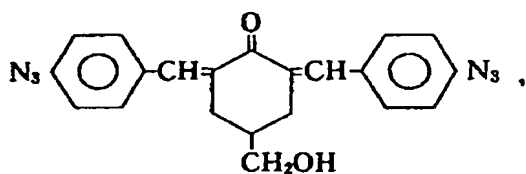
なお、一般式〔I〕で表わされるポリアミド酸で好ましいものとしてはピロメリット酸二無水物  
5 と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無水物および3,3',4,4'-ベンゾ  
フェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジ  
アミノジフェニルエーテル、ピロメリット酸二無  
水物および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテ  
10 ラカルボン酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニ  
ルエーテルおよび4,4'-ジアミノジフェニルエ  
ーテル-3-カルボンアミド、ピロメリット酸二  
無水物および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテ  
15 ニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピ  
ル)テトラメチルジシクロキサランから導かれるポ  
リアミド酸などが挙げられる。

一般式〔I〕で表わされるポリアミド酸は上記  
のように、通常ジアミン化合物に酸二無水物をほ  
20 ぼ当量モル量反応させることによって得られるが、  
この場合に用いる反応溶媒としては、反応基質お  
よび生成するポリアミド酸の溶解性等の点から非  
プロトン性極性溶媒が好しく用いられる。N-メ  
チル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルム  
25 アルデヒド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジ  
メチルスルホキシド、N-アセチル-ε-カプロ  
ラクタムおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾ  
リジノンなどが典型的な例として挙げられる。

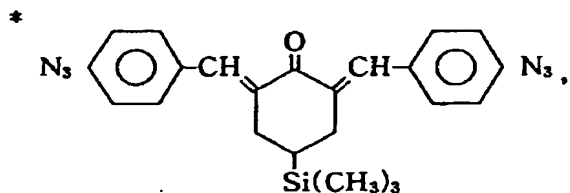
一般式〔II〕で示されるビスアジド化合物とし  
30 ては



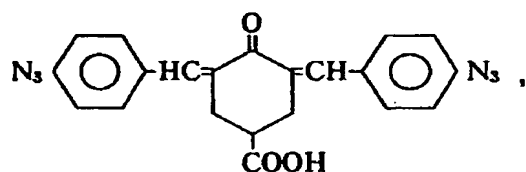
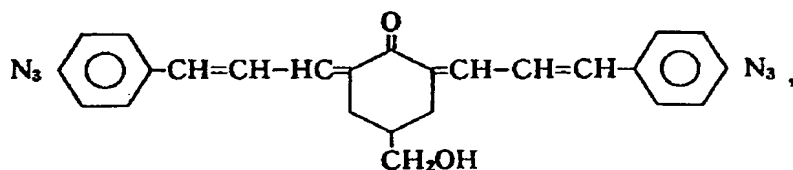
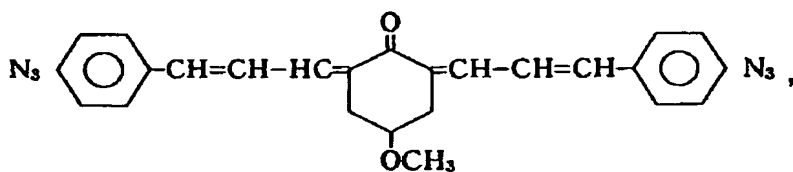
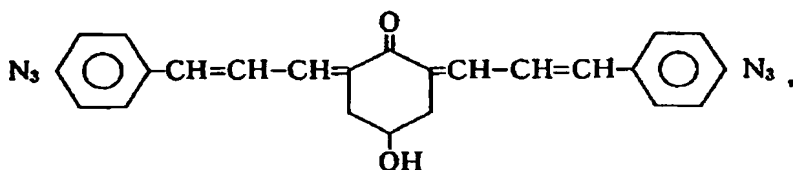
11



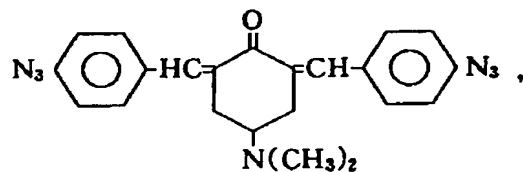
12



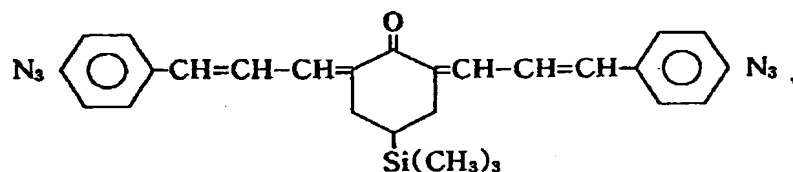
5



25\*



\*30



などが好適な例として挙げられるがこれらに限定されない。

一般式〔Ⅱ〕で示されるビスアジド化合物の配合割合は、一般式〔Ⅰ〕で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマ100重量部に対して0.1重量部以上100重量部以下が良く、さらに好しくは0.5重量部以上50重量部以下で用いるのが望ましい。この範囲を逸脱すると、現像性、ワニスの保

存安定性等に悪影響を及ぼす。

一般式〔Ⅲ〕で示されるアミン化合物としては2-(N, N-ジメチルアミノ) エチルアクリレート、2-(N, N-ジメチルアミノ) エチルメタクリレート、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルアクリレート、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリレート、4-(N, N-ジメチルアミノ) ブチルアクリレート、4-



(N, N-ジメチルアミノ) ブチルメタクリレート、5-(ジメチルアミノ) ペンチルアクリレート、5-(N, N-ジメチルアミノ) ペンチルメタクリレート、6-(N, N-ジメチルアミノ) ヘキシルアクリレート、6-(N, N-ジメチルアミノ) ヘキシルメタクリレート、2-(N, N-ジメチルアミノ) エチルシンナメート、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルシンナメートなどが好適な例として挙げられるが、ビスアジド〔Ⅱ〕と効率良く反応するものであれば良くこれらに限定されない。

アミン化合物〔Ⅲ〕の配合割合は一般式〔Ⅰ〕で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマ100重量部に対して1重量部以上、400重量部以下で用いるが、好しくは10重量部以上400重量部以下で用いるのが望しい。上記範囲を逸脱すると、現像性や最終生成物のポリイミドの膜質に悪影響をもたらす。

本発明による感光性重合体組成物は上記構成成分を適当な有機溶剤に溶解した溶液状態で用いるが、この場合用いる溶剤としては溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望しく、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノンなどが例として挙げられる。これらは単独で用いても良いし、混合して用いることも可能である。溶剤の量は一般式〔Ⅰ〕で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマ、一般式〔Ⅱ〕で表わされるビスアジド化合物、一般式〔Ⅲ〕で表わされるアミン化合物の総和を100重量部とした時、これに対して100重量部以上10000重量部以下で用いるのが望しく、さらに好しくは200重量部以上5000重量部以下で用いるのが望しく、この範囲を逸脱すると成膜性に影響を及ぼす。

上記組成物には感度向上の目的で適宜増感剤を添加してもさしつかえないが、添加量は一般式〔Ⅰ〕で表わされる繰り返し単位を主成分とするポリマ、一般式〔Ⅱ〕で表わされるビスアジド化合物、アミン化合物の総重量の0.1重量部以上10重量部以下で用いるのが望しく、この範囲を逸脱

すると現像性、最終生成物のポリイミドの耐熱性に悪影響をもたらす。

芳香族ビスアジド化合物の増感に有効な化合物は角田、山岡〔Phot. Sci. Eng., 17, 390 (1973)〕らによつて詳しく報告されている。なかでもアントロン、1, 9-ベンゾアントロン、アクリジン、シアノアクリジン、ニトロピレン、1, 8-ジニトロピレン、ミトラケトン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオラン、ピレン-1, 6-キノン、9-フルオレノン、1, 2-ベンゾアントラキノン、アントアントロン、2-クロロ-1, 2-ベンゾアントラキノン、2-プロモベンゾアントラキノン、2-クロロ-1, 8-フタロイルナフタレンなどが好ましい。

本発明による感光性重合体組成物の塗膜または加熱硬化後のポリイミド被膜と支持基板の接着性を向上させるために適宜支持基板を接着助剤で処理してもさしつかえない。

支持基板としては、金属、ガラス、半導体、金属酸化物絶縁体 (例えばTiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>など)、窒素ケイ素などが例として挙げられる。

本発明による感光性重合体組成物は通常の微細加工技術でパターン加工が可能である。上記支持体への本重合体組成物の塗布にはスピンナを用いた回転塗布、浸漬、噴霧印刷などの手段が可能であり、適宜選択することができる。塗布膜は塗布手段、本重合体組成物のワニスの固形分濃度、粘度等によつて調節可能である。

示持基板上で塗膜となつた本発明による感光性重合体組成物に紫外線を照射し、次に未露光部を現像液で溶解除去することによりレリーフ・パターンを得る。光源は紫外線に限らず可視光線、放射線であつてもさしつかえない。

現像液としてはN-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N-アセチル-ε-カプロラクタムなどの非プロトン性極性溶媒を単独あるいはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブなどのポリアミド酸の非溶媒として用いることができる。

15

現像によつて形成したレリーフ・パターンは次いでリンス液によつて洗浄し、現像溶媒を除去する。リンス液には現像液との混和性の良いポリアミド環の非溶媒を用いるが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブなどが好適な例として挙げられる。

上記の処理によつて得られたレリーフ・パターンのポリマはポリイミドの前駆体であり、150℃から450℃までの範囲から選ばれた加熱温度で処理することによりイミド環や他の環状基を持つ耐\*



の溶液(A)を得た。

上記によつて得られた溶液(A)20gに(N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート0.79g (0.005モル)、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン0.74g (0.002モル)を溶解し、次いで5μm孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで70℃、30分乾燥して、1.2μm厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500WのXe-Hgで紫外線照射した。受光面での紫外線強度は365nmの波長で8mW/cm<sup>2</sup>であつた。露光後、N-メチル-2-ピロリドン4容、エタノール1容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅2μmのレリーフ・パターンを得た。感度(現像後の膜厚が初期厚に対して1/2となる照射量)は40mJ/cm<sup>2</sup>であり、得られたパターンを400℃、60分加熱してもパターンのぼやけは認められなかつた。

#### 実施例 2

窒素気流下に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル90g (0.45モル)、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシクロヘキサノン9.6g (0.05モル)をN-メチル-2-ピロリドン1765gに溶解し、アミン溶液を調合した。次に、この溶液を氷冷によつて約15℃の温度に保ちながら、攪拌に

16

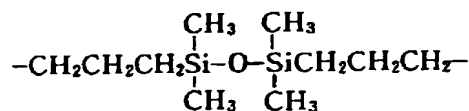
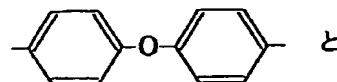
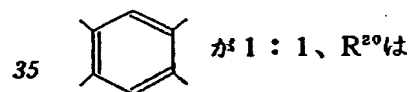
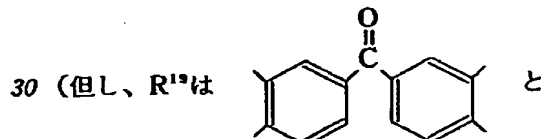
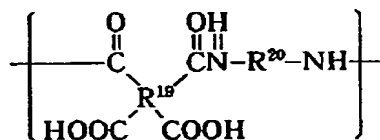
\*熱性ポリマのレリーフ・パターンとなる。

以下、本発明を実施例によつて説明する。

#### 実施例 1

窒素気流下に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル100g (0.5モル)をN-メチル-2-ピロリドン1791gに溶解し、アミン溶液を調合した。次に、この溶液を氷冷によつて約15℃の温度に保ちながら、攪拌にピロメリット酸二無水物109g (0.5モル)を加えた。加え終えてからさらに約15℃で3時間反応させて、粘度60ポアズ(30℃)のポリアミド酸

ピロメリット酸二無水物54.5g (0.25モル)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二水物8.05g (0.25モル)を加えた。加え終えてからさらに約15℃で3時間反応させて、粘度50ポアズ(30℃)のポリアミド酸



17

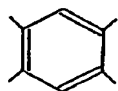
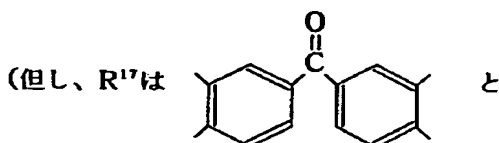
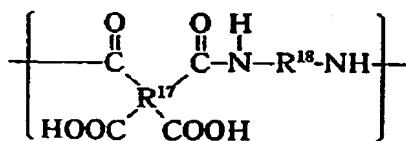
が9、1)の溶液(B)を得た。

上記によつて得られた溶液(B)20gに2-(N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート1.57g (0.01モル)、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン0.42g (0.001モル)を溶解し、次いで5 $\mu$ m孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

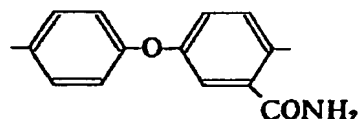
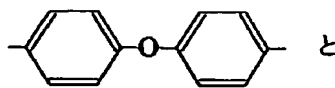
得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで70℃、30分乾燥して3.3 $\mu$ m厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W高圧水銀灯で紫外線照射し、次いでN-メチル-2-ピロリドン5容、エタノール1容から成る混液で現像し、エタノールで洗浄して最小線幅6 $\mu$ mのレリーフ・パターンを得た。感度は35mJ/cm<sup>2</sup>であり、得られたパターンを400℃、60分加熱してもパターンのぼやけは認められなかった。形成したポリイミド膜は基板との密着性が向上した。

#### 実施例 3

窒素気流下に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル90g (0.45モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボンアミド1.14g (0.05モル)をN-メチル-2-ピロリドン1791gに溶解し、アミン溶液を調合した。次に、この溶液を氷冷によつて約15℃の温度に保ちながら、攪拌にピロメリット酸二無水物54.5g (0.25モル)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物8.05g (0.25モル)を加えた。加え終えてから、さらに約15℃で3時間反応させて粘度55ポアズ(30℃)のポリアミド酸



18



10 溶液(C)を得た。

上記によつて得られた溶液(C)20gに3-(N, N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート1.71g (0.01モル)、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン0.37g (0.001モル)を溶解し、次いで1 $\mu$ m孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

15 得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで70℃、30分乾燥して5.2 $\mu$ m厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W高圧水銀灯(受光面での光強度は365nmの波長で4mW/cm<sup>2</sup>)で紫外線照射してN-メチル-2-ピロリドン4容、エタノール1容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅6 $\mu$ mのレリーフ・パターンを得た。感度は8mJ/cm<sup>2</sup>であり、得られたパターンを400℃、60分間加熱してもパターンのぼやけは認められなかった。

#### 実施例 4

実施例3で得られた溶液(C)20gに3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピルメタクリレート1.71g (0.01モル)、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン0.37g (0.001モル)を溶解し、次いで1 $\mu$ m孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

35 得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで70℃、30分乾燥して4.9 $\mu$ m厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W高圧水銀灯(受光面での光強度は365nmの波長で4mW/cm<sup>2</sup>)で紫外線照射してN-メチル-2-ピロリドン4容、エタノール1容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅6 $\mu$ mのレリーフ・パターンを得た。感度は15mJ/cm<sup>2</sup>であり、得られたパターンを400℃に60分間加熱し

19

てもパターンのはやけは認められなかった。

#### 実施例 5

実施例 3 で得られた溶液 C 20 g に 3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリレート 1.71 g (0.01 モル)、2, 6-ジ (4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン 0.39 g (0.001 モル) を溶解し、次いで 1 μm 孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで 30℃、30 分乾燥して、5.2 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W 高圧水銀灯 (受光面での光強度は 365nm の波長で 4 mW/cm<sup>2</sup>) で紫外線照射して N-メチル-2-ピロリドン 4 容、エタノール 1 容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅 6 μm のレリーフ・パターンを得た。感度は 7 mJ/cm<sup>2</sup> であり、得られたパターンを 400℃ で 60 分間加熱してもパターンのはやけは認められなかった。

#### 実施例 6

実施例 3 で得られた溶液 C 20 g に 3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリレート 1.71 g (0.01 モル)、2, 6-ジ (4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン 0.40 g (0.001 モル) を溶解し、次いで 1 μm 孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで 70℃ に 30 分乾燥して 5.0 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W の高圧水銀灯 (受光面での光強度は 365nm の波長で 4 mW/cm<sup>2</sup>) で紫外線照射して N-メチル-2-ピロリドン 3 容、メタノール 2 容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅 5 μm のレリーフ・パターンを得た。感度は 6 mJ/cm<sup>2</sup> を示し、得られたパターンを 400℃ で 60 分間加熱してもパターンのはやけは認められなかった。

#### 実施例 7

実施例 3 で得られた溶液 C 20 g に 3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピルメタクリレート 1.71 g (0.01 モル)、2, 6-ジ (4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン 0.43 g (0.001 モル) を溶解し、次いで 1 μm 孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

20

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで 70℃ に 30 分乾燥して 5.3 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W の圧水銀灯 (受光面での光強度は 365nm の波長で 4 mW/cm<sup>2</sup>) で紫外線照射して N-メチル-2-ピロリドン 4 容、メタノール 1 容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅 6 μm のレリーフ・パターンを得た。感度は 10 mJ/cm<sup>2</sup> であり、得られたパターンを 400℃ で 60 分間加熱してもパターンのはやけは認められなかった。

#### 実施例 8

実施例 3 で得られた溶液 C 20 g に 3-(N, N-ジメチルアミノ) ブチルメタクリレート 1.85 g (0.01 モル)、2, 6-ジ (4'-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン 0.37 g (0.001 モル) を溶解し、次いで 1 μm 孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで 70℃ に 30 分乾燥して 4.7 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W の高圧水銀灯 (受光面での光強度は 365nm の波長で 4 mW/cm<sup>2</sup>) で紫外線照射して N-メチル-2-ピロリドン 4 容、エタノール 1 容から成る混液で現像し、次いでエタノールでリンスして最小線幅 5 μm のレリーフ・パターンを得た。感度は 6 mJ/cm<sup>2</sup> であり、得られたパターンを 400℃ で 60 分間加熱してもパターンのはやけは認められなかった。

#### 比較例 1

ポリアミド酸を主成分とするポリマに化学線により二量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基又はその四級化塩を添加する方法による実験結果を以下に比較例として示す。

実施例 1 で得られた溶液 A 20 g に 2-(N, N-ジメチルアミノ) エチルメタクリレート 1.57 g (0.01 モル) を溶解し、5 μm 孔のフィルタを用いて加圧濾過した。

得られた溶液をスピナでシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで 70℃、30 分乾燥して 3.2 μm 厚の塗膜を得た。この塗膜を縞模様のソーダガラス製フォトマスクで密着被覆し、500W の高圧水銀灯で紫外線照射した。露光後、N, N-ジメチルアセトアミド 5 容、エタノール 1 容から成る混液

21

で現像し、次いでエタノールで洗浄してレリーフ・パターンを得た。感度は $3200\text{ mJ/cm}^2$ であり、実施例1～8のいずれに比べても低感度であった。

#### 比較例 2

ポリアミド酸のカルボキシル基にアミド結合で不飽和結合する基（ビニル基）を導入し、さらにビスアジド化合物を加えた系から成る感光性耐熱重合体組成物による実験結果を以下に比較例として示す。

攪拌後、冷却管、塩化カルシウム管、ガス導入管を取り付けた三つ口フラスコに窒素気流下4,4'-ジアミノフェニルエーテル2.0g (0.01モル) 入れ、N-メチルピロリドン25gで溶解させる。次に容器を氷冷して5℃以下に保ちながら徐々に無水ピロメリット酸2.2g (0.01モル) を加え完全に溶解した後室温にもどし5時間攪拌した。得られたポリマ溶液にトリエチルアミン2g (0.02モル)、ヘキサクロシクロトリホスファト

22

リアゼン7.0g (0.02モル) を加え室温で1時間攪拌し、次いでアリルアミン6.8g (0.12モル) を加え室温で3時間攪拌した。この溶液に4,4'-ジアジドスチルベン1.5gを加えて感光性ポ

5 リアミド酸ワニス进行调整した。このワニスをガラス板上に回転塗布し乾燥、精模様のマスクを用い500Wの高圧水銀燈で露光、N-メチルピロリドンで現像し、エタノールでリンスしたところ、マスクされた部分は溶媒に溶け、マスクされ

10 ない部分は溶媒に不溶となった。

解像性は実施例1～8に比べて著しく低く、得られたレリーフ・パターンの端面は波打っておりかつ、解像度も最小線幅 $1000\mu\text{m}$ のパターンが得られるにとどまった。

15 以上述べたように本発明による感光性重合体組成物によれば、従来問題のあった感光性被膜の感光感度、解像性及び最終的に得られるポリイミド膜の耐熱性、機械特性を向上させることが可能になります。